

<報文>エマルションを利用する超微粒酸化物の分散

著者	佐々木 弘, 坂田 和夫, 村松 淳司, 臼井 進之助
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	46
号	1
ページ	1-8
発行年	1990-09-29
URL	http://hdl.handle.net/10097/33042

エマルションを利用する超微粒酸化物の分散

佐々木 弘* 坂田 和夫* 村松 淳司* 臼井 進之助*

Dispersion of Ultrafine Oxide Particles Utilizing an Emulsion. By Hiroshi SASAKI, Kazuo SAKATA, Atsushi MURAMATSU and Sinnosuke USUI.

Preparation of a stable aqueous dispersion of fine particles of hematite and magnetite was investigated utilizing an oil (*n*-decane)-in-water emulsion. The experiment involves (1) preparation of a stable suspension of oxide particles in *n*-decane (oxide decane suspension) and (2) preparation of oil-in-water (O/W) emulsion using the oxide decane suspension and water in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an emulsifier. In process (1), the oxide decane suspension was prepared by two different methods. First, oxide particles were made hydrophobic with sodium oleate in an aqueous suspension at about pH 6. After dewatering and drying, the oxide particles were dispersed into *n*-decane. The alternative is dispersing the oxide particles into *n*-decane with the aid of an oil-soluble surfactant (Aerosol OT). In process (2), O/W emulsion was prepared ultrasonically from a mixture of a hematite decane suspension and water (about 1:10 by volume) in the presence of 1×10^{-3} mol/l SDS, whereby the oxide particles were included in the oil particles. Oxide-included O/W emulsions prepared by the sodium oleate method revealed better stability than by the Aerosol OT method, while the more stable oxide decane suspension was available by the latter method.

A similar experiment was undertaken in which the O/W emulsion was changed to a microemulsion by the addition of an appropriate amount of *n*-butanol. However, it was difficult to obtain a stable oxide dispersion, because the oxide fine particles were excluded from the aqueous phase upon the formation of the O/W microemulsion.

(Received June 14, 1990)

Keywords : *dispersion, ultrafine particles, emulsion, microemulsion, n-decane, sodium oleate, Aerosol OT.*

1. 緒 言

微粒子の水または非水溶媒中における分散は、種々の工業プロセスあるいは新素材開発の上で重要な課題であり、粒子の粒径が小さくなればなるほど溶媒中での分散をコントロールすることが困難になる。一方、エマルションは、化粧品、食品、医薬、農薬、その他の多くの工業分野で広く利用されており、通常、均一には溶解しない二液体の一方が微粒子（分散質）となって、他方の液体（分散媒）中に分散している液-液分散系として定義される。エマルションの中でも、水中油滴型（O/W）エマルションは乳化剤の存在下で非常に安定な分散系となることはよく知られている。

微粒子を水溶媒中で安定に分散させる方法としては、適当な界面活性剤の添加と pH の制御により行なわれるが、本研究では上述のエマルションの分散安定性を利用して、O/W エマルション粒子（油滴）中に微粒子あるいは超微粒子を入れ、微粒子の水中における分散安定化、すなわ

ち微粒子含有 O/W エマルジョンの分散安定化に関する検討を行なった。さらに、O/W エマルジョンに *n*-ブタノールのような高級アルコールを添加していくときわめて微細なエマルジョンである、マイクロエマルジョンが得られる。このマイクロエマルジョン中に超微粒子を投入し、分散安定化を試みた。

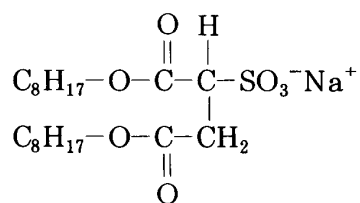
2. 試料および実験方法

Rehfeld は各種油を硫酸ドデシルナトリウム (SDS) で乳化し、O/W エマルジョンの合一に対する安定性を調べているが、それによると直鎖の炭素鎖を持つ炭化水素 (アルカン) 中では分子量の大きいものほど合一に対して安定であり、炭素数が 8 個以下の炭化水素ではエマルジョンの不安定化の原因である合一が起こると報告している¹⁾。そこで、本研究では油相として、*n*-デカンを用いることとした。

微粒子としては主として加水分解法によって得られた α -ヘマタイト (Fe_2O_3) を用いた。遠心式光透過法によって測定された粒子のメディアン径は $0.47 \mu\text{m}$ 、窒素ガス使用の BET 比表面積は $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ヘマタイト粒子は洗液の導電率が蒸留水と同程度になるまで十分水洗し、乾燥後広口瓶中に保存した。マグネタイトは下飯坂らの方法²⁾に従い、 FeSO_4 と $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の混合溶液を室温においてアンモニア中和して作製し、デカンテーションによって十分水洗して実験に供した。

実験は次の 2 つの部分から構成されている。(1) ヘマタイトの安定な油相 (*n*-デカン) サスペンションを作ること、(2) は (1) で得られた *n*-デカンサスペンション (2.5 ml) と水 (25 ml) を混合し、乳化剤を入れて油滴中にヘマタイトを含有する O/W エマルジョンを作製することである。

ヘマタイトを *n*-デカン中に安定に分散させるのに次の 2 通りの方法を用いた。(A) 水相中でヘマタイト粒子表面にオレイン酸ナトリウム (NaOl) を吸着させて粒子表面を疎水化し、水洗、乾燥後、ヘマタイト粒子を *n*-デカン中へ分散させる方法。(B) 油溶性界面活性剤 (Aerosol OT) を用いて、ヘマタイト粒子を直接 *n*-デカン中へ分散させる方法である。なお、Aerosol OT (ジ (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム) の構造は次の通りである。



分散、凝集の状態は 25 ml 共栓付きガラスメスシリンダー中の懸濁液の肉眼観察および写真撮影によった。pH の調整には HNO_3 と KOH を用いた。O/W エマルジョンは油相 (2.5 ml) を水溶液 25 ml に加え、超音波照射によって作製した。乳化剤として用いた硫酸ドデシルナトリウム (SDS) は市販試薬をエタノールで再結晶したものを用いた。Aerosol OT はメタノール溶解、メンブランフィルター濾過、活性炭処理後、ロータリーエバポレーター (40°C 以下) を用いて Aerosol OT を減圧乾燥し、産物をベンゼンさらにメタノールによって再結晶を繰り返して精製したものを用いた。*n*-デカンは市販特級試薬を、オレイン酸ナトリウムは市販試薬をそのまま用いた。

3. 実験結果および考察

先づ、ヘマタイトの水懸濁液の分散・凝集におよぼす pH ならびに NaOl 濃度の影響を調べ、水中におけるヘマタイト粒子を疎水化するための最適条件を決定した。その結果、ヘマタイトの疎水化条件として溶液 pH 6, NaOl 濃度 1×10^{-3} mol/l を得た。懸濁液濃度はヘマタイト 0.25 g/25 ml 水溶液である。上記の条件はヘマタイト粒子が NaOl により疎水化され強い疎水性凝集を起す条件より若干 NaOl が過剰でヘマタイトの親水化分散の始まる条件に相当している³⁾。予備実験の結果、*n*-デカンの O/W エマルジョンを安定化させる SDS 濃度は、 1×10^{-3} mol/l と求められた。SDS が存在しない *n*-デカンの O/W エマルジョンに対する NaNO_3 の臨界凝集濃度は 1.2×10^{-2} mol/l であるが、SDS によってエマルジョンは安定化され、SDS 1×10^{-3} mol/l においては NaNO_3 の臨界凝集濃度は 3.5×10^{-1} mol/l に上昇する。Rehfeld の報告¹⁾によると、*n*-デカン+水+SDS 系の O/W エマルジョン (1 : 1) の分散質の平均粒径は $1.7 \mu\text{m}$ 程度であるので、本実験で使用したヘマタイトがエマルジョンの油相中に十分納まるものと予想できる。

Photo.1 は NaOl 法によるヘマタイト含有 O/W エマルジョン作製の過程とそれぞれの場合の懸濁液の分散・凝集状態 (24 時間経過後) を示したものである。(1) は蒸留水中にヘマタイトを分散させたものであり、(2) と (3) は NaOl を 1×10^{-3} mol/l 添加したときの分散・凝集挙動を観察したもので、(2) の pH 6 にしたものは、(3) の pH 9 の場合に比較してヘマタイトの疎水性凝集が明瞭に認められ、結果として疎水化の最適条件は pH 6 付近であることがわかった。(4) は疎水化した試料 (2) を *n*-デカン中に分散したもので、分散初期には安定なサスペンションが得られるが 30 分以上放置すると沈降するようになる。(写真 (4) の濁りは器壁に附着したヘマタイト粒子によるものである)。(5) は SDS 1×10^{-3} mol/l を乳化剤とする O/W エマルジョンが安定であることを示している。但し、ヘマタイトは含んでいない。(6) は SDS を含まない状態でヘマタイト含有 O/W エマルジョンを作製した場合で、油滴の凝集、合一とともにヘマタイト粒子は浮上分離してしまい、乳化剤が存在しないとエマルジョンにならないことが

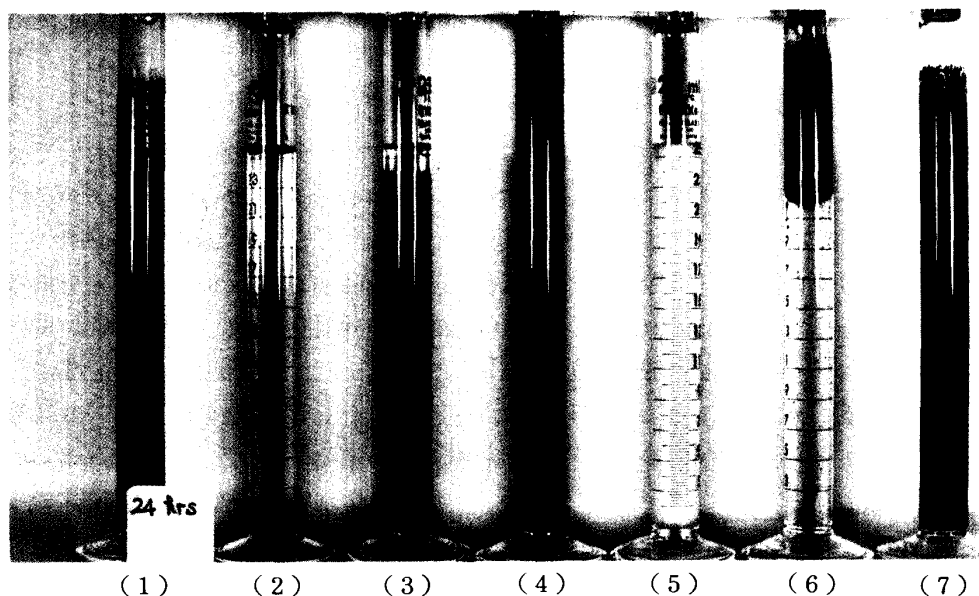


Photo.1 Preparation of O/W emulsion including hematite. (1) hematite in distilled water, (2) hematite made hydrophobic with 1×10^{-3} mol/l and pH=6, (3) hematite made hydrophobic with 1×10^{-3} mol/l and pH=9, (4) dispersion of hydrophobic hematite particles into *n*-decane, (5) O/W emulsion prepared with 1×10^{-3} mol/l SDS, (6) hematite included O/W emulsion prepared without SDS, (7) hematite included O/W emulsion prepared with 1×10^{-3} mol/l SDS.

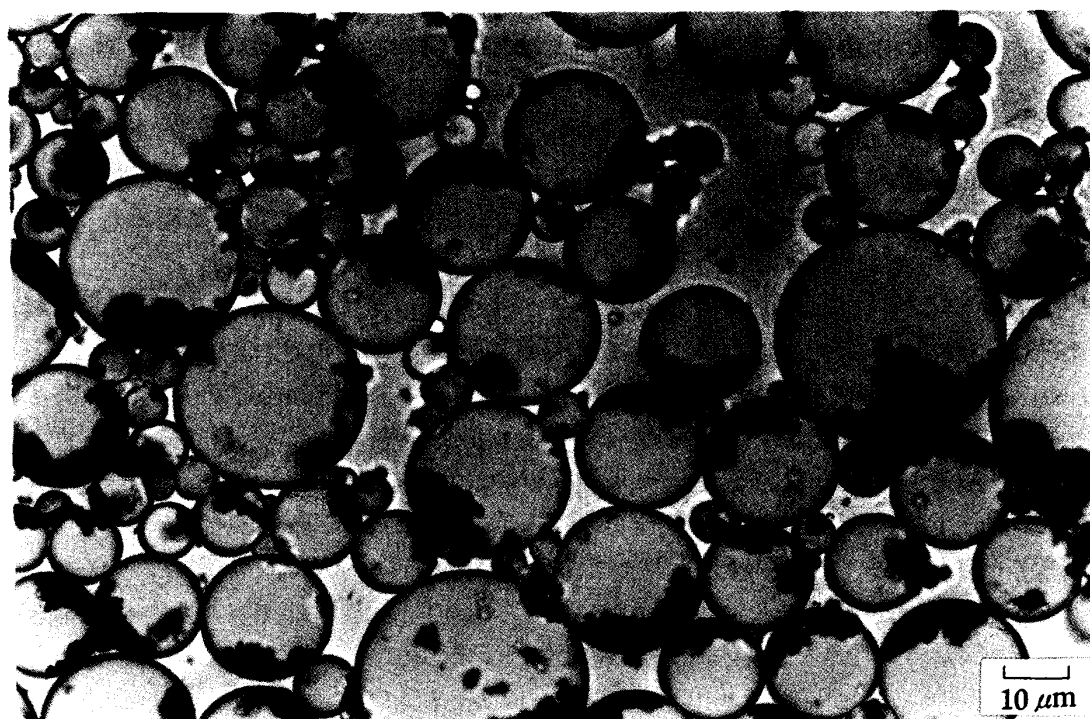


Photo.2 Microscopic observation of hematite included O/W emulsion.

わかる。逆にこのことからエマルジョン化の過程でヘマタイトは水相に移動していないことが窺える。(7)は目的としたもので、 1×10^{-3} mol/l SDS で安定化されたエマルジョン (5) の油滴中にヘマタイト粒子が入り、分散安定化している様子がわかる。Photo. 2 には手による振盪から作製したヘマタイト含有 O/W エマルジョンを光学顕微鏡で撮影したものであるが、エマルジョン中にヘマタイトが入っている様子がみられることから、エマルジョン生成後もヘマタイトは油相中に存在していることがわかる。

この方法の要点は先づ *n*-デカン中にヘマタイトを安定に分散させることにある。NaOH 処理はヘマタイト表面に NaOH の単分子吸着膜をつくり、ヘマタイト表面を疎水化してヘマタイトを *n*-デカン中へ分散させるために行ったものである。この観点からヘマタイトの安定な *n*-デカンサスペンションを得る別の方法として油溶性界面活性剤である Aerosol OT を用い、ヘマタイト粒子 (0.25 g) を直接 *n*-デカン (25 ml) 中に投入して安定なサスペンションを得る方法を検討した。その結果、Aerosol OT $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/l の範囲で安定な懸濁液が得られた。この場合のヘマタイトの安定分散は NaOH 処理で得られた *n*-デカン懸濁液の安定性よりもはるかに優れていた。このようにして得られた *n*-デカンヘマタイト懸濁液を用い、NaOH 処理の場合と同様の操作によってヘマタイト含有 O/W エマルジョンを作製した。Fig. 1 には *n*-デカン懸濁液を作る場合の Aerosol OT 濃度と作製したヘマタイト含有 O/W エマルジョンの安定性 (7 日間放置) との関係を模式的に示したものである。比較のため、pH 6 において NaOH 疎水化処理法によって作製したヘマタイト含有 O/W エマルジョンの同じく 7 日後の様子を Fig. 2 に示した。疎水化処理時の NaOH 濃度は図中に示してある。Fig. 1 において *n*-デカン中で最も良い分散を示した試料番号 (4) (Aerosol OT 5×10^{-2} mol/l) および (5) (Aerosol OT 1×10^{-1} mol/l) において、ヘマタイト含有 O/W エマルジョンはよい安定性を示しているが、Fig. 2 の NaOH 処理の試料番号 (4) および (5) に比較すると分散安定性は劣っている。Aerosol OT を過剰添加 (0.5 mol/l) した場合には O/W エマルジョンが不安定となり、ヘマタイトも浮上分離してし

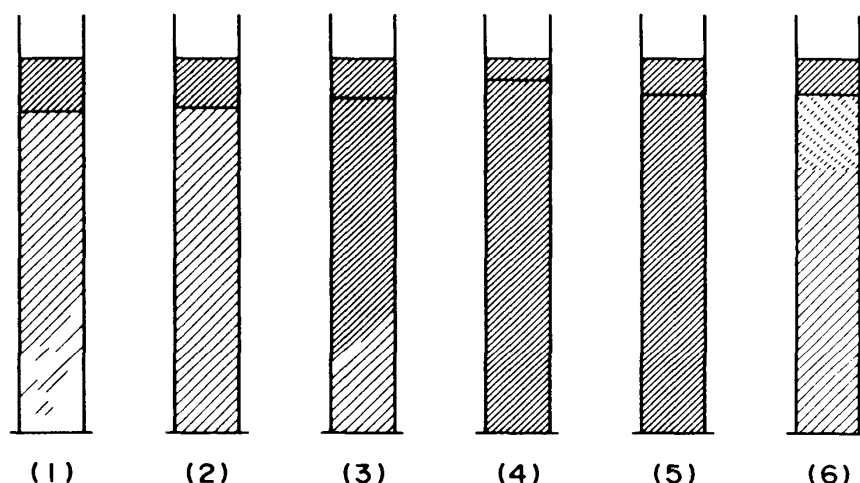


Fig. 1 Schematic drawing of hematite included O/W emulsion by the Aerosol OT method. Aerosol OT concentration; (1) 1×10^{-3} mol/l, (2) 5×10^{-3} mol/l, (3) 1×10^{-2} mol/l, (4) 5×10^{-2} mol/l, (5) 1×10^{-1} mol/l, (6) 5×10^{-1} mol/l.

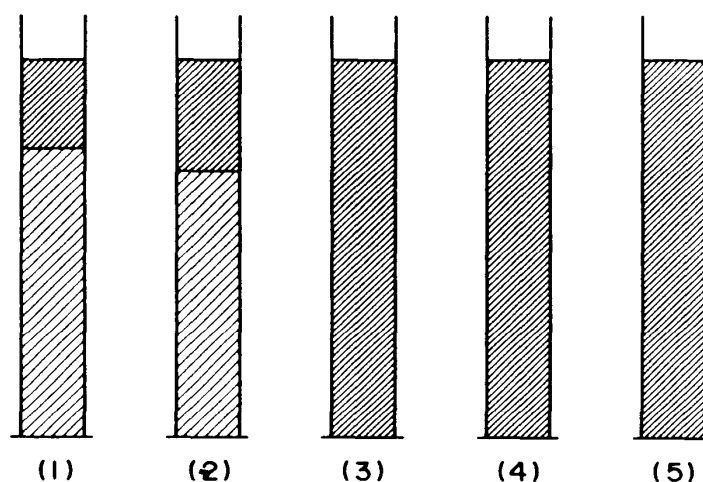


Fig. 2 Schematic drawing of hematite included O/W emulsion by the NaOl method. NaOl concentration; (1) 5×10^{-5} mol/l, (2) 1×10^{-4} mol/l, (3) 5×10^{-4} mol/l, (4) 1×10^{-3} mol/l, (5) 5×10^{-3} mol/l.

まう、ヘマタイトの n -デカン中への分散に関して Aerosol OT の方が NaOl 処理の場合より優れていたにも拘らず、ヘマタイト含有 O/W エマルジョンの安定性では NaOl 処理法に比較して劣っているのは、Aerosol OT と NaOl のヘマタイト表面に対する吸着機構が相違しており、前者が物理吸着であるのに対し、後者がより強い吸着形態である化学吸着に基づくものであることに関係しているものと考えられる。

SDS を用いて乳化した通常の n -デカンの O/W エマルジョンへ n -ブタノールを添加していくと、エマルジョンの白濁は消失し、透明なマイクロエマルジョンが得られる。Photo. 3 は SDS 0.5 mol/l で作製した n -デカンの O/W エマルジョン中へ n -ブタノールを添加していった場合のエマルジョンの様子（作製後 24 時間経過）を示したもので、右端の 2 本はマイクロエマルジョンであり、図からはわからないが Shinoda⁴⁾ らが報告しているように透過光を通して観察すると液が若干赤黄色がかって見え、短波長の光をよく散乱するマイクロエマルジョン特有の性質を示した。なお、図中の数値は O/W エマルジョン（約 20 ml）中へ添加した n -ブタノールの量（ml）を示す。Photo. 4 は Aerosol OT (1×10^{-2} mol/l) 法によって得られたヘマタイトの n -デカン懸濁液を用い、Photo. 3 と同じ方法で作製したヘマタイト含有 O/W エマルジョンの様子（24 時間後）

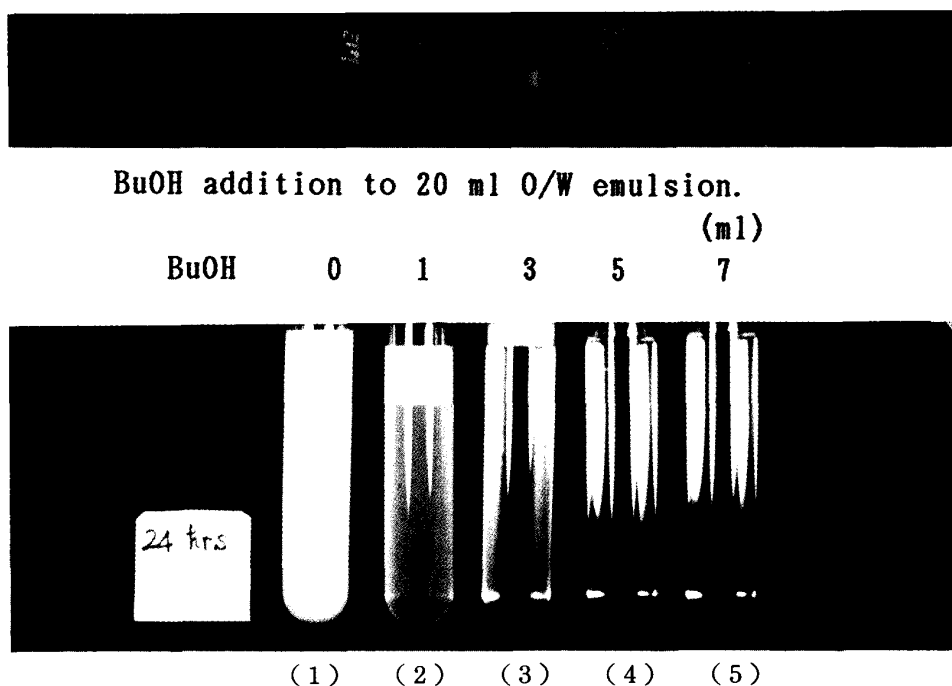


Photo. 3 Preparation of O/W microemulsion by addition of BuOH. BuOH volume added to 20 ml O/W emulsion; (1) 0 ml, (2) 1 ml, (3) 3 ml, (4) 5 ml, (5) 7 ml.

を示したものである．Photo. 4に見られるように，通常の O/W エマルションがマイクロエマルション化するに伴い，ヘマタイトは油相中から分離し，器底に沈積し，ヘマタイト含有 O/W マイクロエマルションは得られなかった．NaOl 法によって作製した *n*-デカン懸濁液を用いても，マイクロエマルション中へヘマタイトを分散することはできなかった．

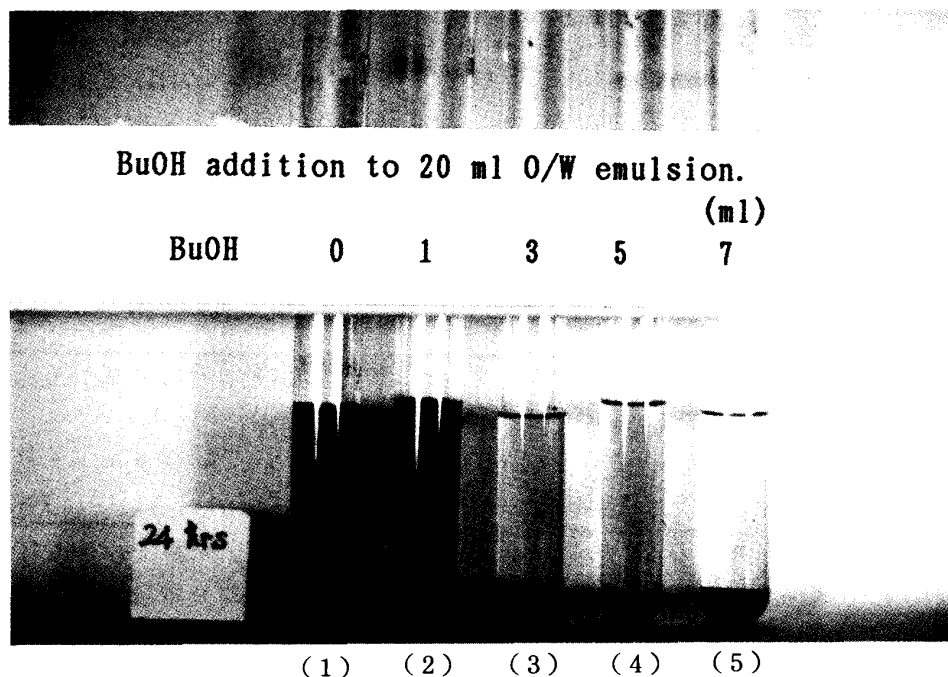


Photo. 4 Hematite included O/W microemulsion. BuOH volume added to 20 ml O/W emulsion; (1) 0 ml, (2) 1 ml, (3) 3 ml, (4) 5 ml, (5) 7 ml.

マイクロエマルションは通常の O/W エマルションに比較してエマルション粒子径ははるかに小さいので，本実験に使用したヘマタイトの粒子径が大きすぎてマイクロエマルション中に入り

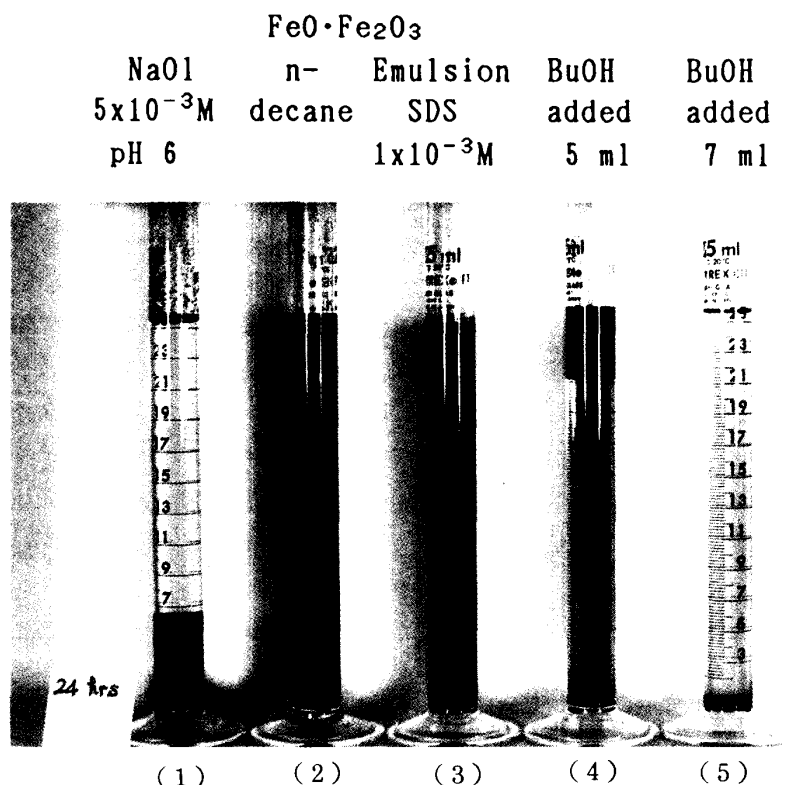


Photo. 5 Magnetite included O/W emulsion. (1) magnetite made hydrophobic with 5×10^{-3} mol/l NaOl and pH=6, (2) *n*-decane suspension of magnetite, (3) magnetite included O/W emulsion with 1×10^{-3} mol/l SDS, (4) addition of 5 ml BuOH to sample (3), (5) addition of 7 ml BuOH to sample (3).

得ないことが考えられる．そこで，ヘマタイトの代わりに湿式法で作製したマグネタイト粒子（粒子径は約10 nm）を用いて同様の実験を行なった．結果を Photo. 5 に示す．この場合マグネタイトの *n*-デカン中への分散は NaOl 法を用いてある．図にみられるように O/W エマルジョンがマイクロエマルジョン化すると，ヘマタイトと同様，マグネタイト粒子は油相から分離し，マイクロエマルジョンによる安定分散化は得られなかった．Aerosol OT 法による *n*-デカン懸濁液を用いても同様の結果となった．

この原因として，用いた超微粒子の粒径が未だ大きすぎるためなのか，あるいはマイクロエマルジョンは通常の O/W エマルジョンと本質的にことなり，油相はバルクの油としてではなく，可溶化状態に近い状態のため，超微粒子含有が困難であるためなのだろうか．マイクロエマルジョンは非平衡系であるため，安定性やレオロジーパラメーターなどを用いて解析することが困難であり，微細な分散質が分散媒中で安定に存在しているのかどうか現在のところ明かでない．マイクロエマルジョンは単独の粒子として存在しているわけではなく，分散質粒子は互いに合一していわゆる数珠つなぎのようになって安定化しているという報告^{5,6)}もあり，油相の断面の径は数nm程度であることも予想され，ヘマタイトやマグネタイトのような数10～数100 nm レベルの粒子は安定に存在し得ないことも考えられる．

4. 結 論

本研究ではエマルジョンの分散安定性を利用して，O/W エマルジョン粒子（油滴）中に微粒子あるいは超微粒子を入れ，微粒子の水中における分散安定化，すなわち微粒子含有 O/W エマ

ルションの分散安定化に関する検討を行ない, 以下のような結論を得た.

- (1) ヘマタイトの水懸濁液の分散・凝集におよぼす pH ならびに NaOl 濃度の影響を調べ, 水中においてヘマタイト粒子を疎水化するための最適条件として, 溶液 pH 6, NaOl 濃度 1×10^{-3} mol/l, ヘマタイト懸濁液濃度 0.25 g/25ml 水溶液を得た. 疎水化した試料を *n*-デカン中に分散させ, SDS 1×10^{-3} mol/l を乳化剤として安定化した O/W エマルションの油滴中に分散安定化することができた.
- (2) ヘマタイトの安定な *n*-デカンサスペンションを得る別の方法として油溶性界面活性剤である Aerosol OT を用い, ヘマタイト粒子 (0.25 g) を直接 *n*-デカン (25 ml) 中に投入して安定なサスペンションを得る方法を検討した結果, Aerosol OT $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/l の範囲で安定な懸濁液が得られた. このようにして得られた *n*-デカンヘマタイト懸濁液を用い, NaOl 処理の場合と同様の操作によってヘマタイト含有 O/W エマルションを作製した. ヘマタイトの *n*-デカン中への分散に関して Aerosol OT の方が NaOl 処理の場合より優れていたにも拘らず, ヘマタイト含有 O/W エマルションの安定性では NaOl 処理法に比較して劣っていることがわかった.
- (3) O/W エマルションに *n*-ブタノールのような高級アルコールを添加することにより生成したマイクロエマルション中にヘマタイト微粒子やより細かなマグネタイト超微粒子を投入し, 分散安定化を試みたが, 粒子が油相から分離し, 安定な微粒子含有マイクロエマルションは得られなかった.

本研究を行うにあたり御援助頂いたチタン工業株式会社に感謝する. 本研究の一部は昭和63年度科学研究費補助金 (試験研究(2)62850112) によった. 記して謝意を表する.

文 献

- 1) Rehfeld, S.J.: J. Colloid Interface Sci., **46** (1974), 448.
- 2) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 中鉢良治, 佐藤惟男: 日本化学会誌, **1976** (1976), 6.
- 3) Usui, S.; Imamura, Y.; Barouch, E.: J. Dispersion Sci. Tech., **8** (1987), 359.
- 4) Shinoda, K.; Kunieda, H.: J. Colloid Interface Sci., **42** (1973), 381.
- 5) Friberg, S.E.; Lapczynska, I.; Gillberg, G.: J. Colloid Interface Sci., **56** (1976), 19.
- 6) 篠田耕三, 西條宏之: 油化学, **35** (1986), 308.